Über Metallketyle,
eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen Philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Alexander Thal

aus Riga.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1913.

Über Metallketyle,
eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen Philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Alexander Thal

aus Riga.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1913.

Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der K. Akademie der Wissenschaften zu München begonnen und im chemischen Laboratorium der Universität Jena abgeschlossen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Wilhelm Schlenk, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer, sowie Herrn Geheimen Hofrat Professor Dr. Ludwig Knorr bin ich für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse zu ergebenstem Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548312_0173

Inhalt.

Seite

A. Allgemeiner Teil 9

B. Spezieller Teil 20

I. Molekulargröfse und Konstitution der Alkaliverbindungen der Diarylketone 20

II. Methodik der Darstellung von Metallketylen 24

III. Verschiedene Typen von Metallketylen 29

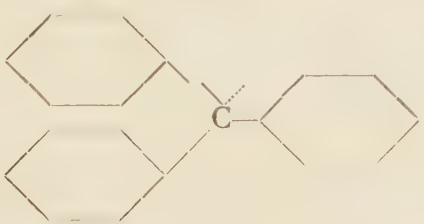
IV. Verhalten der Metallverbindungen der Diarylketone gegen Kohlendioxyd 36

A. Allgemeiner Teil.

Zu den neueren valenztheoretisch interessantesten Beobachtungen auf dem Gebiet der Kohlenstoffchemie gehört zweifellos die überraschende Erfahrung, dafs in einer besonderen Klasse von Verbindungen — den Triarylmethylen — der Kohlenstoff dreiwertig auftreten kann; dafs es also gewisse freie organische Radikale tatsächlich gibt.

Während man bei anderen Elementen sich im allgemeinen mit der einfachen Konstatierung des häufig zu beobachtenden Valenzwechsels begnügen mufste, ohne weitergehende Spekulationen daran knüpfen zu können, erwies sich die Beobachtung des Valenzwechsels beim Kohlenstoff, nämlich des Übergangs von der Vierwertigkeit zu der Dreiwertigkeit, insofern theoretisch fruchtbar, als sie zu wichtigen valenztheoretischen Erörterungen die experimentelle Basis lieferte. So wurde denn schon zu der Zeit, als Gomberg die Vermutung aussprach, dafs in einer von ihm neu dargestellten Verbindung, dem „Triphenylmethyl", ein Fall von dreiwertigem Kohlenstoff vorliegt, von verschiedensten Seiten die Diskussion darüber eröffnet, worin die Existenzfähigkeit des dreiwertigen Kohlenstoffs in diesem Fall begründet sei.

Man nahm zunächst hauptsächlich an, dafs in dem grofsen Atomkomplex, wie ihn das Triphenylmethyl



darstellt, das Zentralkohlenstoffatom so stark umlagert sei, dafs es seine vierte Valenz nicht mehr normal betätigen könne. So plausibel diese Erklärung auch sein mag, so lassen sich gegen dieselbe doch so gewichtige Einwände erheben, dafs sie wohl von allen Forschern, welche sich in der letzten Zeit auf dem Gebiet der Triarylmethyle betätigt haben, aufgegeben worden ist. Vor allem ist es die grofse Reaktionsfähigkeit gewisser Triphenylmethylderivate, wie des Triphenylcarbinols und der Triphenylmethylhalogenide, welche die Erklärung der Existenzfähigkeit des freien Triphenylmethylradikals auf Grund der rein räumlichen Anschauungen höchst unwahrscheinlich macht. Denn gesetzt den Fall, im Triphenylmethyl umlagern drei Phenylkerne das Zentralkohlenstoffatom, so müfsten sie notwendig im Triphenylchlormethan auch das mit diesem Zentralatom verbundene Halogenatom gegen die Berührung von aufsen einwirkender Atome mehr oder minder schützen. Die Erfahrung lehrt aber das Gegenteil, denn das Chlor im Triphenylchlormethan erweist sich als ganz ungemein reaktionsfähig, also, wenn wir die räumliche Anschauungsweise beibehalten, als ganz ungewöhnlich stark den Angriffen anderer Moleküle ausgesetzt.

Ein anderer Versuch der Erklärung der Existenzfähigkeit des dreiwertigen Kohlenstoffs im Triphenylmethyl war der, dafs man die Vermutung aussprach, die Anhäufung „negativer" Gruppen an dem Zentralkohlenstoffatom sei die Ursache des eigenartigen Phänomens. Eine solche Erklärung mufste von vornherein unbefriedigt lassen, da der Begriff „negative Natur" eines Restes ein durchaus unklarer, präzis überhaupt nicht zu definierender, ist, und da es für den Grad dieser sog. Negativität einen Mafsstab überhaupt nicht gibt. Dafs tatsächlich die Existenz dreiwertigen Kohlenstoffs mit der Negativität der Phenylgruppen nichts zu tun hat, hat W e r n e r erwiesen, indem er zeigte, dafs mit dem Ersatz von Phenylgruppen im Triphenylmethyl durch die allgemein noch als negativer erkannten Benzoylgruppen der dreiwertige Kohlenstoff seine Existenzfähigkeit verliert.

Auf Grund der schon früher von ihm auseinandergesetzten Valenzanschauungen[1]) hat W e r n e r seinerseits nun eine vollkommen neuartige Erklärung zu geben versucht, deren wesentlicher Inhalt sich kurz folgendermafsen zusammenfassen läfst:

1) W e r n e r, Stereochemie (1904) S. 15.

Die Affinitätsmenge, welche bei der Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung sich betätigt, ist je nach der Natur der zusammengehaltenen Reste eine durchaus verschiedene. Die Erfahrung lehrt, dafs die Phenylgruppe zu ihrer Bindung ein ungewöhnlich grofses Affinitätsquantum beansprucht. Werden, wie es im Triphenylmethyl der Fall ist, drei Phenylgruppen mit einem Kohlenstoffatom verbunden, so wird dadurch nahezu der gesamte Affinitätsgehalt dieses Atoms erschöpft. Ein solches Atom vermag dann zwar noch eine (geschwächte) Valenz Atomen oder Atomgruppen von grofsem Energiegehalt gegenüber aufzurichten, nicht aber gegenüber Atomen der gleichen geschwächten Art. So ist es zu verstehen, dafs Triphenylmethyl zwar mit Halogen reagiert unter Bildung von stabilen Verbindungen — den Triphenylhalogenmethanen —, nicht aber mit dem gleichartigen Triphenylmethyl-Molekül, mit welchem es nur zu dem labilen Hexaphenyläthan zusammentritt.

Diese Valenzanschauungen geben auch noch für den heutigen Stand der Kenntnisse über Triarylmethyle die befriedigendsten Aufschlüsse über alle auf diesem Gebiet bis jetzt bekannten Erscheinungen, und es ist bis jetzt tatsächlich noch keine Beobachtung gemacht worden, welche ihr bestimmt widerspräche.

Gleichwohl würde man natürlich zu weit gehen, wenn man verkennen würde, dafs die oben auseinandergesetzten Spekulationen Werners, trotz ihrer bisher erwiesenen Brauchbarkeit, doch vorläufig noch immer rein hypothetischer Art sind.

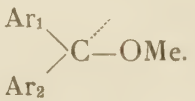
Die Aussicht, durch Ergründung des Wesens des dreiwertigen Kohlenstoffs einen kleinen Schritt in der Erkenntnis der Natur der Valenz überhaupt weiter zu kommen, liefs es natürlich recht wünschenswert erscheinen, neues Material zum Kapitel dreiwertiger Kohlenstoff zu beschaffen. In dieser Absicht haben vor drei Jahren W. Schlenk und T. Weickel[2]) eine Untersuchung über einen Gegenstand in Angriff genommen, der bereits zwanzig Jahre vorher von Beckmann und Paul[3]) bearbeitet worden war und welcher den erstgenannten Aussicht zu bieten schien zu einer neuen Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff zu gelangen.

---

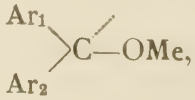
2) B. 44, 1182 (1911).
3) A. 266. 1 (1891).

Beckmann und Paul hatten gefunden, dafs metallisches Natrium auf ätherische Lösungen von Benzophenon einwirkt unter Bildung einer gegen Sauerstoff sehr empfindlichen dunkelblauen Verbindung, welche auf ein Molekül Benzophenon ein Atom Natrium enthält. Durch Wasser wird die Verbindung augenblicklich zersetzt; als Reaktionsprodukte erhielten Beckmann und Paul je nach den Versuchsbedingungen entweder Benzpinakon, Benzophenon und Benzhydrol, oder aber nur Benzophenon und Benzhydrol. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd entstand ein gelbes Pulver, welches mit Wasser eine Abscheidung von Benzophenon und eine Lösung von benzilsaurem Natrium gab.

Schlenk und Weickel setzten die Untersuchung über die eigenartigen Alkaliverbindungen der Diarylketone fort, da sie von der Vermutung ausgingen, dafs hier Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff vorliegen, von der Konstitution



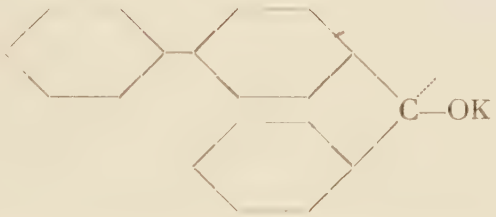
Sie benutzten als Ausgangsmaterial für ihre Untersuchungen in erster Linie Ketone der Biphenylreihe, nämlich Phenyl-biphenyl-keton, $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . C_6H_5$, und Di-biphenyl-keton, $C_6H_5 . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . C_6H_5$. Vom erstgenannten Keton konnten sie eine Kaliumverbindung isolieren, deren Analyse mit Bestimmtheit zeigte, dafs die Verbindung ein Atom Kalium auf ein Molekül Phenyl-biphenyl-keton enthält. Auf Grund dieses Analysenbefundes und des Studiums der wichtigsten Eigenschaften der Diarylketonmetallverbindungen stellten Schlenk und Weickel für diese eigenartigen Körper vorläufig die allgemeine Formel auf



obwohl es ihnen nicht gelang, ihre Auffassung der Verbindungen als solcher mit dreiwertigem Kohlenstoff durch Molekülargewichtsbestimmungen vollständig zu erhärten.

In diesem Stadium befanden sich die Untersuchungen, als ich mit der Fortführung derselben beauftragt wurde. Die erste wichtige Aufgabe, die sich dabei bot, war die der Fortsetzung der schon von Schlenk und Weickel begonnenen Versuche einer Molekulargewichtsbestimmung von einer Verbindung der obengenannten Körperklasse. Die Schwierigkeiten, welchen ich bei diesen Versuchen begegnete, lagen weniger an der ungeheueren Empfindlichkeit aller hierher gehörigen Substanzen gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit, als vielmehr in der geringen Löslichkeit der Metallverbindungen in allen in Betracht kommenden indifferenten Lösungsmitteln.

Nach zahlreichen Mifserfolgen gelang es endlich aber doch, die Molekulargröfse einer der Alkaliverbindungen der Diarylketone, nämlich des Phenyl-biphenyl-keton-kaliums, mit aller Sicherheit festzustellen und zwar zeigte sich, dafs die genannte Verbindung tatsächlich monomolekular ist. Es kommt ihr also mit Sicherheit die Strukturformel

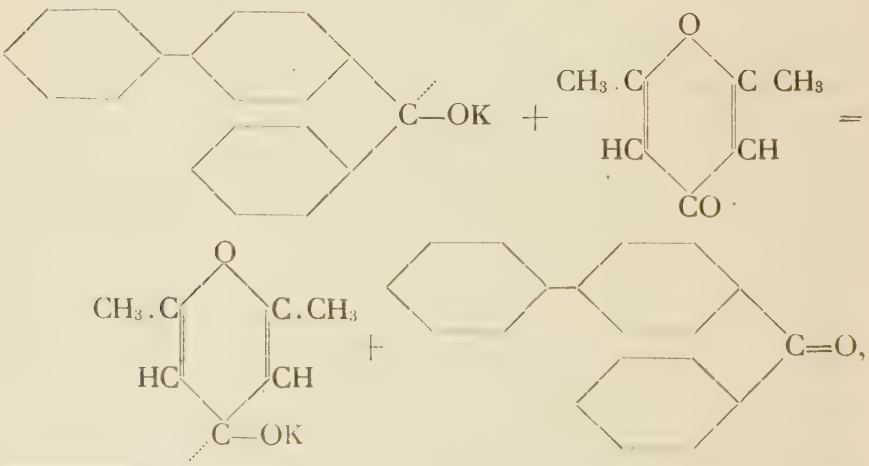


zu, und es ist dadurch erwiesen, dafs die Alkaliverbindungen der Diarylketone eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff repräsentieren.

Um mit einem möglichst vielseitigen Material an die Diskussion der Frage herantreten zu können, weshalb in diesen Metallverbindungen, ebenso wie in den Triarylmethylen, der Kohlenstoff dreiwertig existenzfähig sein kann, unterwarf ich eine gröfsere Anzahl möglichst verschiedenartiger Verbindungen mit einer Keton- bzw. Carbonylgruppe der Untersuchung in der Richtung, ob sie wie die Diarylketone sich gegen Alkalimetalle verhalten, ob sie also, wie diese, Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff zu liefern vermögen. Die Schwierigkeit, welche die Schwerlöslichkeit der Metallverbindungen schon bei den Diarylketonen geboten hatte, stellte sich hier in noch viel höherem Mafse meiner Arbeit in den Weg. Ich konnte zwar in einer ganzen Anzahl von Fällen beobachten, dafs metallisches Natrium oder Kalium mit Ketonen in Reaktion

tritt, aber fast stets waren die Reaktionsprodukte so unlöslich, dafs sie als feste Kruste auf dem Alkalimetall sich abschieden, so dafs an ihre Reindarstellung auf diesem Wege nicht zu denken war. Etwas günstiger schienen die Verhältnisse zu liegen, wenn ich statt der kompakten Alkalimetalle flüssiges Natriumamalgam auf die Lösungen der Ketonverbindungen einwirken liefs. Ich erreichte auf diesem Wege wenigstens die vollständige Umwandlung der Ketone in ihre Natriumverbindungen, welche bei der Anwendung von Natriummetall nicht erreicht werden konnte, da die Einwirkung des festen Metalls jedesmal stehen blieb, wenn sich das Metall mit einer Kruste des Reaktionsproduktes überzogen hatte. Eine Isolierung der Substanzen in reinem Zustand war natürlich auch unter diesen Umständen unmöglich.

Um so erfreulicher war es, dafs es mir gelang eine Methode zu finden, welche ziemlich allgemein die Reindarstellung solcher Alkaliverbindungen gestattet und zwar gerade am leichtesten der unlöslichen und schwerlöslichen. Es zeigte sich nämlich, dafs man zu diesen Verbindungen kommen kann durch einfache Umsetzung der Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium[4]) mit der Lösung des betreffenden Ketons, dessen Alkaliverbindung man darstellen will. Versetzt man z. B. eine Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer ätherischen Lösung von Dimethylpyron, natürlich unter Luft- und Feuchtigkeitsausschlufs, so vollzieht sich fast augenblicklich die Umsetzung:



4) Diese Verbindung ist von allen bis jetzt untersuchten Ketonalkaliverbindungen in Äther am leichtesten löslich.

das heifst, es verschwindet die tief blaugrüne Farbe der Lösung des Phenyl-biphenyl-keton-kaliums und es scheidet sich die zinnoberrote Kaliumverbindung des Dimethylpyrons in quantitativer Menge ab.

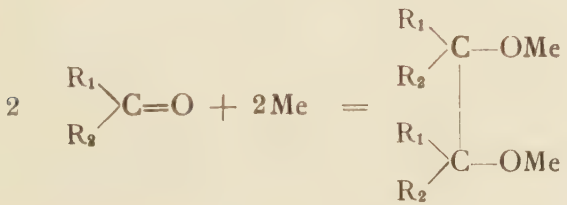
Die in dieser Richtung angestellten Untersuchungen ergaben, dafs die Fähigkeit zur Bildung von Metallketylen mit dreiwertigem Kohlenstoff keineswegs auf die Diarylketone beschränkt ist, sondern dafs vielmehr eine ganz grofse Anzahl von Ketonen und von Carbonylverbindungen mit Ketoncharakter zur Bildung solcher interessanter Derivate befähigt ist.

Da es zweckmäfsig erscheint, allen diesen ungesättigten Metallverbindungen einen Klassennamen beizulegen, so sei der Name Metallketyle in Vorschlag gebracht. Dieser soll einerseits die Natur der Komponenten der Verbindungen (Metall und Keton) andeuten, andererseits durch die Endsilbe „-yl" den ungesättigten Zustand ausdrücken.

Im allgemeinen hat man je nach dem Verhalten den Alkalimetallen gegenüber drei Möglichkeiten zu unterscheiden:

1. Die Carbonylverbindung entwickelt Wasserstoff, wenn man in ihre Lösung in indifferenten Lösungsmitteln Alkalimetall einträgt. Dies ist der Fall bei allen denjenigen Ketonen, welche an einem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom mindestens ein bewegliches Wasserstoffatom gebunden enthalten; mit anderen Worten: bei welchen eine Enolform möglich ist. In diesen Fällen tritt in der Regel gleichzeitig mit dem Ersatz des Wasserstoffs auch eine weitgehende Kondensation der Verbindung unter Abspaltung von Alkalihydroxyd ein.

2. Die Verbindungen addieren Alkalimetall ohne dabei Wasserstoff zu entwickeln; die entstehenden Addiditionsprodukte enthalten aber nicht dreiwertigen Kohlenstoff, sondern assoziieren sich zu dimolekularen Verbindungen, die als Glykol- bzw. Pinakonderivate aufgefafst werden können:



3. Die Verbindungen addieren Alkalimetall unter Bildung von Metallketylen:

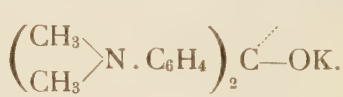
In welchen Fällen die Reaktion den Verlauf nach Schema 2. oder 3. nimmt, läfst sich zurzeit mit Bestimmtheit noch nicht allgemein sagen.

Da die sämtlichen Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff, deren Darstellung ich ausgeführt habe, sich durch erstaunliche Farbenintensität und durch aufserordentliche Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff auszeichnen, ist indessen die Entscheidung darüber, ob nach Schema 3. ein Metallketyl, oder nach Schema 2. ein Pinakonderivat entsteht, in der Regel leicht zu führen.

Wie aus den im speziellen Teil gegebenen Beschreibungen hervorgeht, besitzen die Metallketyle insgesamt aufserordentlich intensive Färbungen, welche die der Triarylmethyle an Intensität noch bei weitem übertreffen. Der Chromophor in all diesen Verbindungen ist natürlich der dreiwertige Kohlenstoff, der sich demnach in Bezug auf Wirkungsstärke an die Spitze aller bis jetzt bekannten Chromophoren stellt.

In farbtheoretischer Beziehung scheint mir auch folgendes von Interesse: Das Benzophenonkalium ist dunkelblau; die gleiche Farbe besitzen das Di-anisyl-keton-kalium

und die Kaliumverbindung des Michlerschen Ketons —



Hingegen ist die Alkaliverbindung des Phenyl-biphenyl-ketons blaugrün, die des Di-biphenyl-ketons gelbstichig grün. Offensichtlich vertieft in diesen Verbindungen das Vorhandensein von Auxochromen, wie es die Metoxygruppe und die Dimethylamidogruppe

sind, die Färbung der Verbindungen nicht. Der Grund für diese überraschende Tatsache wird wohl darin zu suchen sein, dafs hier zwischen diesen Auxochromen und dem dreiwertigen Kohlenstoff keine bestimmten valenzausgleichenden Beziehungen bestehen, wie sie sonst im allgemeinen zwischen den Chromophoren und den Auxochromen angenommen werden. Dagegen vertieft der Ersatz der Phenylgruppen in den Diarylketonmetallverbindungen durch Biphenylgruppen unverkennbar die Farbe der Verbindungen. Es ist dies ein Zeichen dafür, dafs die Valenzentziehung durch Biphenylgruppen auch in den Metallketylen, ebenso wie in den Triarylmethylen, nach den Affinitätsmengen betrachtet, eine andere ist, als in den entsprechenden Verbindungen, welche einfache Phenylgruppen enthalten.

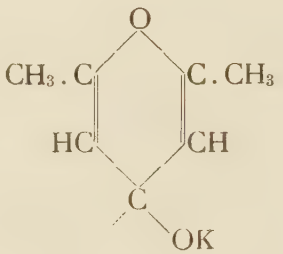
Eine weitere Tatsache von farbtheoretischem Interesse möge hier noch Erwähnung finden. Im Gegensatz zu den obengenannten tief gefärbten Metallketylen erwies sich die Kaliumverbindung des Fluorenons in ihrer ätherischen Lösung nur gelb. Es schien das zunächst überraschend, da doch das Fluorenon selbst bereits gelb gefärbt ist, während Benzophenon und die anderen obengenannten Diarylketone, welche zu tief gefärbten Metallketylen führen, an sich farblos sind und nur im ultravioletten Teil des Spektrums Absorption zeigen. Die Erklärung für diese scheinbare Inkonsequenz im Auftreten von Färbungen ist sicherlich darin zu suchen, dafs die gelbe Farbe des Fluorenonkaliums als eine Absorptionsfarbe zweiter Ordnung zu betrachten ist im Sinne der Definition, welche J. Piccard vor kurzem für diesen Begriff gegeben hat.[5])

Wie aus dem speziellen Teil dieser Arbeit ersichtlich, ist die Fähigkeit zur Bildung von Metallketylen durchaus nicht beschränkt auf die Diarylketone. Vielmehr addieren auch andere Ketoverbindungen, ja sogar Carbonylverbindungen, welche streng genommen gar nicht als Ketone bezeichnet werden können (z. B. das Phtalophenon), Alkalimetall unter Bildung dreiwertigen Kohlenstoffs. Mit Rücksicht auf diese Mannigfaltigkeit der Existenz von Metallketylen, die durch meine bisherigen Untersuchungen natürlich durchaus noch nicht erschöpft ist, und namentlich mit Rücksicht darauf, dafs die chemische Natur dieser Verbindungen noch einer umfassenden experimentellen Bearbeitung bedarf, erscheint es wohl gegenwärtig

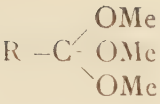
5) B. 46, 1843 (1913).

noch verfrüht, aus den bisherigen Untersuchungsergebnissen bereits zusammenfassende Schlüsse über die möglichen valenztheoretischen Folgerungen aus meiner Arbeit zu geben. Immerhin möchte ich es nicht unterlassen, schon hier einige Betrachtungen anzustellen, zu welchen, wie ich glaube, schon diese ersten Ergebnisse der Erforschung einer grofsen Körperklasse berechtigen.

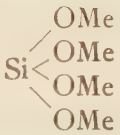
Vor allem wird mit dem Resultat meiner Untersuchung die Hypothese endgültig unhaltbar, dafs der dreiwertige Kohlenstoff seine Existenzfähigkeit besonderen räumlichen Verhältnissen verdankt. Denn wenn diese Hypothese in ihrer Anwendung auf die Triarylmethyle wohl diskutierbar erschien, so entzieht ihr die Existenz des Dimethylpyron-kaliums



und der meisten anderen Metallketyle, bei welchen von einer starken Umlagerung des dreiwertigen Kohlenstoffs nicht die Rede sein kann, vollständig den Boden. Stellt man sich auf den Standpunkt W e r n e r s, wie er an einer früheren Stelle bereits präzisiert worden ist, so kommt man konsequenterweise zu der Annahme, dafs die Atomgruppen —ONa, —OK usw. eine ungewöhnlich grofse Affinitätsmenge zu ihrer Bindung beanspruchen. Es ist nicht zu verkennen, dafs diese Annahme eine plausible Erklärung abgibt für die Existenz dreiwertigen Kohlenstoffs in den Metallketylen. Dabei ist allerdings nicht zu übersehen, dafs eine derartige induktive Erklärung stets nur beschränkten Wert besitzt, wenn sie nicht deduktiv erhärtet werden kann. Tatsächlich weisen aber ganz unabhängig von den Metallketylen verschiedene praktisch sehr wichtige Erscheinungen darauf hin, dafs die Hypothese eines grofsen Affinitätsverbrauchs durch die Gruppe —OMe sehr wohl berechtigt ist. Die tausendfach gemachte Beobachtung nämlich, dafs organische Carbonsäuren zur Bildung von Orthosalzen vom Typus



absolut nicht befähigt sind, und dafs man auch von der Kohlensäure entsprechende Metallsalze nicht kennt, deutet wohl darauf hin, dafs die gesamte Affinitätskraft des Kohlenstoffatoms zur Bindung von drei oder vier —OMe-Gruppen nicht ausreichend ist. Zieht man ferner das Silicium, das dem Kohlenstoff am nächsten verwandte Element, in den Kreis dieser Betrachtung, so ergibt sich folgendes: Die Kieselsäure vermag im Gegensatz zur Kohlensäure mit Metalloxyden Orthosalze vom Typus



zu bilden. Vom Wernerschen Standpunkt aus zwingt diese Tatsache zu der Annahme, dafs das Silicium über ein gröfseres Affinitätsquantum verfügen mufs als der Kohlenstoff. Zu ganz dem gleichen Resultat sind nun aber W. Schlenk und J. Renning bereits vor einigen Jahren gelegentlich ihrer Untersuchung über das Hexaphenyl-silicoäthan, das Analogon des Hexaphenyl-äthans (Triphenylmethyls) in der Siliciumreihe, auf ganz anderem Wege gekommen. Die theoretischen Ergebnisse ihrer diesbezüglichen Experimentaluntersuchung fafsten sie nämlich in die Sätze zusammen:[6])

„Aus der Beständigkeit des Hexaphenylsilicoäthans läfst sich folgern, dafs der gesamte Valenzgehalt des Siliciumatoms gröfser ist, als der des Kohlenstoffatoms. Dem Siliciumatom verbleibt nach Bindung von drei Phenylgruppen noch genügend Valenzkraft, sich durch seine vierte Valenz mit einem zweiten Triphenyl-silicyl-Rest in normaler, fester Bindung zu vereinigen.“

6) B. 44, 1179 (1911).

B. Spezieller Teil.

I. Molekulargröfse und Konstitution der Alkaliverbindungen der Diarylketone.

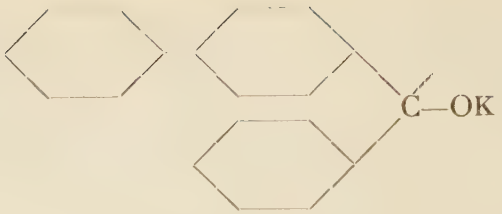
Wie aus den im allgemeinen Teil gemachten Ausführungen hervorgeht, war die Molekulargewichtsbestimmung einer der Alkaliverbindungen der Diarylketone für den Nachweis dreiwertigen Kohlenstoffs in diesen Verbindungen von grofser Wichtigkeit. Alle Versuche, eine solche Molekulargewichtsbestimmung durchzuführen, scheiterten zunächst an dem Umstand, dafs die Diarylketon-Metallverbindungen nach ihrer Isolierung in festem Zustand in den in Frage kommenden indifferenten Lösungsmitteln nur recht wenig löslich sind. Auf Grund der Beobachtung, dafs sich Phenyl-biphenylketon-kalium nach seiner Bildung in ätherischer Lösung (vor der Isolierung in festem Zustand) als in Äther ziemlich reichlich löslich erweist, schlug ich folgenden indirekten Weg ein, der mich auch zum Ziele führte. Ich brachte in einem Molekulargewichtsbestimmungsapparat nach H. Drucker in einer reinen Stickstoffatmosphäre eine Lösung von Phenyl-biphenyl-keton in trockenem Äther zum Sieden und bestimmte den, dank der vorzüglichen Konstruktion des Apparates, vollkommen konstanten Siedepunkt. Dann fügte ich metallisches Kalium, welches unter trockenem Äther frisch in Schnitzel geschnitten war, in die genannte Lösung. Es bildete sich dann in meinem Apparat das Metallketyl, ohne dafs die mindeste Ausscheidung der Verbindung in festem Zustand erfolgte. Wie ich mich

durch längere Beobachtung mit aller Sicherheit überzeugte, blieb unter diesen Umständen der Siedepunkt der Flüssigkeit absolut der gleiche, wie ihn vorher die Lösung des Phenyl-biphenyl-ketons gezeigt hatte. Daraus folgt mit zwingender Beweiskraft, dafs durch die Bildung der Kaliumverbindung des Ketons die Anzahl der in Lösung vorhandenen Molekeln sich durchaus nicht veränderte.

Zu dem gleichen Resultat gelangte ich, als ich, der Wichtigkeit der Molekulargewichtsbestimmung in diesem Fall Rechnung tragend, noch in anderer Weise verfuhr. Ich bestimmte in meinem Siedepunktsapparat unter einer Stickstoffatmosphäre den Siedepunkt absolut trockenen reinen Äthers, in welchen ich blankes Kalium gebracht hatte. Darauf fügte ich eine abgewogene Menge von Phenyl-biphenyl-keton zu, erhitzte die Flüssigkeit mit dem Kalium etwa eine Stunde, so dafs nicht nur alles Keton glatt in Lösung ging, sondern auch anzunehmen war, dafs es vollständig, oder nahezu vollständig, in das Metallketyl übergegangen war. Dannn wurde der mittlerweile vollkommen konstant gewordene Siedepunkt abgelesen. Aus den beobachteten Siedepunktserhöhungen berechnete sich für die angewandte Gewichtsmenge Keton eine Molekulargröfse, welche vollständig derjenigen des unveränderten Ketons entsprach. Es zeigten somit auch diese Versuche, dafs jedes einzelne Molekül des Ketons bei der Umwandlung in seine Kaliumverbindung genau ein Molekül des Metallketyls bildete.

Substanz	Lösungsmittel	Siedepunkts-erhöhung	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht ber. für $C_{19}H_{14}O$
0.1158 g	19.3 g	0.050°	253	258
0.2144 g	17.5 g	0.096°	269	

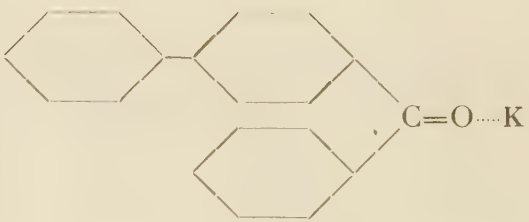
Da die Zusammensetzung des Phenyl-biphenyl-keton-kaliums bereits von Schlenk und Weickel als $(C_6H_5 . COK . C_6H_4 . C_6H_5)_n$ erwiesen ist, so folgt, dafs diese Verbindung monomolekular ist, ihr also nur die Strukturformel



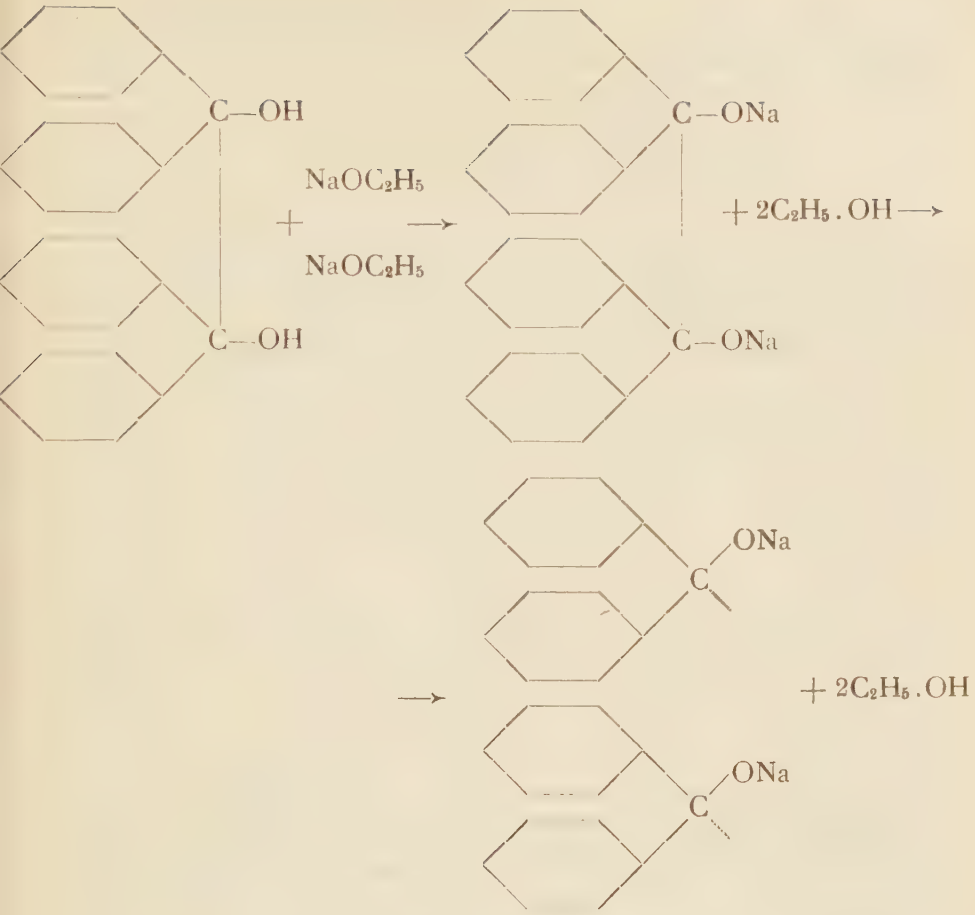
mit dreiwertigem Kohlenstoff zukommen kann.

Bei der vollkommenen Übereinstimmung der übrigen Metallverbindungen der Diarylketone mit dem Phenyl-biphenyl-keton-kalium, in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften und in Bezug auf die starke Färbung, steht es aufser Zweifel, dafs auch diese Verbindungen monomolekular sind und dreiwertigen Kohlenstoff enthalten müssen.

Noch zu erörtern ist an dieser Stelle die Frage, ob es sich bei den Metallverbindungen der Ketone nicht etwa um Verbindungen handelt, in welchen das Alkalimetall in der gleichen Weise durch Nebenvalenzbindung mit dem Keton verbunden ist, wie das für eine ganze Anzahl von Verbindungen mit Säuren und Metallhalogeniden angenommen werden mufs, so dafs also das Phenyl-biphenyl-keton-kalium folgendermafsen zu formulieren wäre:



Die folgende Beobachtung zeigt, dafs eine solche Formulierung den Tatsachen nicht entsprechen kann. Versetzt man nämlich eine Suspension von fein gepulvertem Benzpinakon mit einer ziemlich konzentrierten alkoholischen Natrium-alkoholat-Lösung, so entsteht die tiefblaue Farbe des Benzo-phenon-natriums; es spielt sich somit die Reaktion ab:



das heifst, es entsteht zunächst das Na-Salz des Benzpinakons und dieses dissociiert in die freien Radikale ganz ebenso wie die Hexaphenyläthane in ihren Lösungen ganz oder teilweise in die Triarylmethyle zerfallen können. Das Alkalimetall ersetzt in diesen Diarylketonmetallen den ganz normal gebundenen Wasserstoff der Hydroxylgruppen und man hat durchaus keine Veranlassung zu der Annahme, dafs das Alkalimetall in dem entstandenen Produkt anders gebunden sein soll, als der Wasserstoff im Ausgangsmaterial es war.

Übrigens zeigt die weiter unten beschriebene Reaktion der Diarylketonmetalle mit Kohlendioxyd, welche zu Derivaten der Benzilsäure führt, ebenfalls eindeutig darauf hin, dafs es sich in

den Metallketylen nicht um labile Anlagerungsverbindungen handeln kann, sondern dafs wir es wirklich mit einer Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff zu tun haben.[7])

II. Methodik der Darstellung von Metallketylen.

Für die Darstellung von Metallketylen haben sich bis jetzt zwei Wege als gangbar erwiesen. Die Gewinnung eines Metallketyls geschah entweder durch direkte Einwirkung des Metalls[8]) auf eine Ketonlösung, oder durch wechselseitige Umsetzung der ätherischen Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit der Lösung einer entsprechenden Carbonylverbindung. Der erstere Weg war gangbar bei den in Äther löslichen Metallverbindungen wie beim Phenyl-biphenyl-keton-kalium, Di-biphenyl-keton-natrium, β-Benzpinakolin-kalium, die zweite Methode wurde angewandt bei allen schwerlöslichen oder unlöslichen Metallketylen.

Da die sämtlichen Metallketyle gegen Sauerstoff, Kohlendioxyd und Feuchtigkeit ungeheuer empfindlich sind, so war es notwendig, unter absolutem Ausschlufs hievon zu arbeiten. Als zweckmäfsigste Arbeitsweise ergab sich auf Grund meiner zahlreichen Versuche die folgende:

Von den praktisch in Betracht kommenden indifferenten Gasen, unter welchen gearbeitet werden kann — dem Stickstoff und dem Wasserstoff, wurde dem ersteren wegen seines höheren spezifischen Gewichts der Vorzug gegeben. Der grofse Auftrieb, welchen das Wasserstoffgas besitzt, erwies sich bei seiner Verwendung als sehr störend.

Da der technische Bombenstickstoff nicht hinlänglich frei von Sauerstoff und Kohlendioxyd ist, so wurde er von diesen Verunreinigungen dadurch befreit, dafs ich ihn zuerst eine drei Meter lange Schicht Natronkalk passieren liefs, dann über eine 45 cm lange

---

7) Die von Beckmann und Paul (A. 266, 1), sowie von Acree (Am. 29, 604 [1903]) gegebenen Erklärungsversuche für die Natur der Diarylketonmetalle sind bereits von Schlenk und Weickel diskutiert und als unannehmbar erwiesen worden.

8) Kalium, Natrium und Lithium haben sich ziemlich gleich reaktionsfähig erwiesen. Aufserdem ist Magnesium zur Bildung von Metallketylen befähigt, allerdings nur in Form seines Amalgams, oder nach vorhergegangener Aktivierung mittels Jod nach Baeyer.

Schicht reduzierten Kupfers leitete, welches in einer Quarzröhre zur Rotglut erhitzt wurde, und schliefslich noch mittels eines ziemlich grofsen, mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd beschickten Trockenapparats vollständig trocknete. Da die Gummischläuche an einen trockenen Gasstrom beständig Feuchtigkeit abgeben, ist es notwendig, an ihren Enden noch kurze, mit P_2O_5 beschickte, Trockenröhrchen anzubringen.

Zur Darstellung des für mich wichtigsten Metallketyls, des Phenyl-biphenyl-keton-kaliums, welches mir als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der meisten anderen Ketyle diente, fand ich folgende Arbeitsweise sehr zweckmäfsig:

Fig. 1

In ein Glasgefäfs, wie es Figur 1 wiedergibt, mit einem Rauminhalt von etwa 150 ccm bringt man 1 g reines und gut getrocknetes Phenylbiphenylketon und etwa 120 ccm mit Natrium frisch getrockneten Äther, und verdrängt die Luft vollständig aus dem Gefäfs durch Ansetzen des Stickstoffstromes bei a. Ist dies geschehen, so fügt man durch die Röhre b etwa 1 g metallisches Kalium zu, das man unter trockenem Benzol frisch in dünne Schnitzel zerschnitten hat. Die Flüssigkeit beginnt fast augenblicklich sich tief grün zu färben. Man zieht nun die Röhre b vor dem Gebläse zur Capillare aus, wobei man ununterbrochen von a aus Stickstoff durch das Gefäfs streichen läfst, unterbricht dann den Stickstoffstrom durch einen Druck mit dem Daumen auf den Schlauch bei a und schmilzt die bei b gebildete Capillare zu. Dann entfernt man den Schlauch bei a und schmilzt auch die hier befindliche Capillare zu.

Das Gefäfs A wird nun 4—5 Stunden in einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt; man kann dann annehmen, dafs das gesamte Keton in die Kaliumverbindung übergeführt ist.

Die Lösung mufs nun filtriert werden, was in folgender Weise geschieht: Man ritzt die Capillare bei b mit dem Glasmesser und zieht den Schlauch der Stickstoffleitung, durch den bereits Stickstoff strömt, über diese Capillare und Röhre, so dafs er fest auf dem Hals des Gefäfses A sitzt. Durch einen leichten Druck wird dann die Capillare bei b unter dem Schlauch (also unter Luftausschlufs) abgebrochen. Dann wird der Ansatz a kurz hinter der Capillare abgeschnitten. Es zirkuliert dann augenblicklich Stickstoff von b nach a durch das Gefäfs, so dafs keine Luft eindringen kann.

Das Gefäfs A wird nun in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise mit einer Filtriervorrichtung C verbunden, die aus einem gewöhnlichen Vorstofs besteht und ein nach Art der Soxhlet-Filter gefaltetes Filter c enthält. Dieses Filter, das man sich über einem Reagensglas leicht aus gehärtetem Filtrierpapier falten kann, mufs vor seiner Verwendung besonders getrocknet werden. Dies ge-

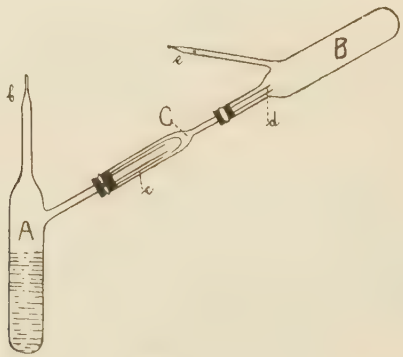


Fig. 2.

schieht am einfachsten in der Weise, dafs man, bevor man den Apparat zusammensetzt, den Vorstofs C samt Filter bei d an eine Saugpumpe ansetzt und nun mit einer Flamme so lange über das Glas fächelt, bis das Filtrierpapier im Innern beginnt gelb zu werden. Indem man längere Zeit durch den ganzen Apparat, welcher in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise zusammengestellt ist, von b aus Stickstoff streichen läfst, verdrängt man die Luft aus allen seinen Teilen. Dann gieſst man durch Neigen der Apparatur die Lösung von A durch das Filter hinüber nach B. Als sehr zweckmäfsig hat sich für diese Manipulation ein Stativkreuz erwiesen, dessen einfache Einrichtung und Handhabung aus Fig. 3 hervorgeht.

Hat man nun die filtrierte Metallketyllösung im Gefäfs B, so setzt man eine zweite Stickstoffleitung (durch Gabelung des Stickstoffstromes hinter den Trockenapparaten zu erhalten) bei e an, nimmt A und C ab und schmilzt das Gefäfs B ganz in der Weise zu, wie es oben für das Schliefsen des Gefäfses A geschildert wurde.

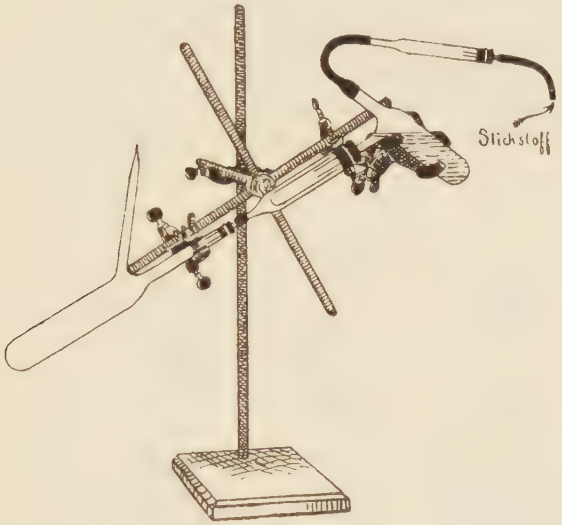


Fig. 3.

Man erhält so eine nahezu gesättigte, vollkommen haltbare Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium. Beabsichtigt man das Metallketyl in festem Zustand zu isolieren, so verfährt man ganz ebenso, verwendet aber in diesem Fall auf dieselbe Äthermenge 2 g Keton und 2 g Kalium und schüttelt nur eine Stunde lang. Es bildet sich dann eine übersättigte Lösung des Metallketyls, die nach dem Filtrieren im Gefäfs B gewöhnlich im Laufe einiger Tage zu einem Kristallmagma wird.

Zur Isolierung der ausgeschiedenen Substanz verwendete ich einen Filterapparat, wie ihn Fig. 4 zeigt. (Siehe S. 28.)

Er besteht aus zwei aufeinander geschliffenen Glasglocken G und G_1, zwischen welche eine Porzellanfilterplatte eingelegt wird und ein Papierfilter gespannt wird. Ein Gummiring (ein Stück eines weiten elastischen Schlauches) hält diese Teile zusammen. Der Ansatz H ermöglicht während der Filtration selbst (also in der Zeit, während welcher kein Stickstoff durch den Apparat strömen kann) durch

einen Stickstoffstrom zu verhindern, dafs von unten Luft an das Filter gelangt und die Substanz sich zersetzt.

Als sehr zweckmäfsig hat sich ferner die Einschaltung des in der Figur gezeichneten Systems von zwei Gummibirnen mit Rückschlagventilen[9]) erwiesen. Es gestattet, die Mutterlauge aus dem Niederschlag auf dem Filter in sehr einfacher Weise abzupressen, ohne dafs man Gefahr läuft, die Substanz mit Luft in Berührung zu bringen, wie das bei Anwendung einer Saugpumpe der Fall wäre.

Um nun ein im Gefäfs befindliches Metallketyl zu isolieren, wird das Gefäfs unter Stickstoff geöffnet und mit dem Filterapparat mittels eines Gummistopfens verbunden. Ist die Luft aus dem ganzen

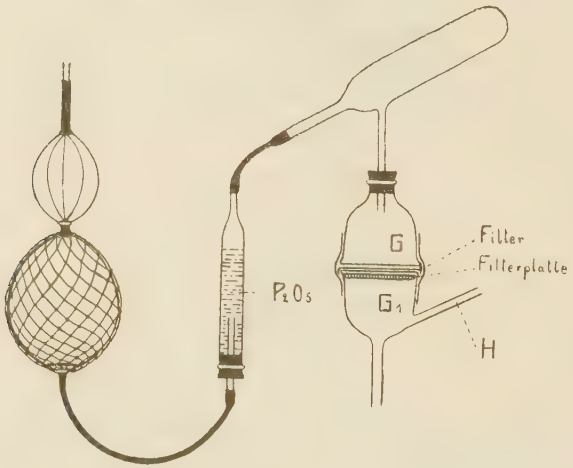


Fig. 4.

System vollständig verdrängt, so wird durch langsames Neigen des Apparates die in dem Gefäfs befindliche Suspension in den Filterapparat gebracht. (Man bedient sich dazu am besten des oben beschriebenen Stativkreuzes.) Mit Hilfe der Gummiballen wird dann im Apparat ein höherer Stickstoffdruck erzeugt, welcher das Ablaufen der Mutterlauge wesentlich beschleunigt. Der Rückstand ballt sich gewöhnlich rasch zusammen, so dafs in kurzer Zeit der unter Druck stehende Stickstoff das Filter von G nach G_1 passiert und durch die Substanz der trockene Gasstrom zirkuliert. Ist dieser Punkt

9) Ich verwende Gummiballen, wie sie für die Holzbrandmalerei benutzt werden.

erreicht, so verschliefst man den unteren Ansatz der Glocke G_1 mittels eines Gummistopfens und nimmt nun das auf dem Filterapparat sitzende Gefäfs mit der daranhängenden Stickstoffleitung ab. Es streicht nun der Stickstoff in umgekehrter Richtung von G_1 nach G und trocknet langsam die auf dem Filter befindliche Substanz. Ist ein bestimmter Grad der Trockenheit erreicht, so zerdrückt man vorsichtig die Substanz mit einem unten abgeplatteten Glasstab zu einem Pulver, das in der von Schlenk und Weickel[10]) beschriebenen Weise in ein von Stickstoff durchströmtes Wägeröhrchen gebracht wird; in diesem Wägeröhrchen wird die Substanz noch vollständig getrocknet.

Die Darstellung eines Metallketyls durch Umsetzung der Lösung einer Carbonylverbindung mit einer Lösung von Phenyl-biphenylketon-kalium wird in der folgenden Weise ausgeführt: Man läfst zur Lösung der genannten Diarylketon-kaliumverbindung, welche sich in einem Gefäfs der Form A (s. Fig. 1) befindet, durch b die Lösung des Ketons zufliefsen, wobei man dafür sorgt, dafs ein ziemlich lebhafter Stickstoffstrom von a aus durch das Gefäfs streicht und verhütet, dafs von der Flüssigkeit Luft in die Röhre gerissen wird.

Als Lösungsmittel für die Ketone oder Carbonylverbindungen erweisen sich Äther, Benzol und Pyridin[11]) anwendbar. Selbstverständlich müssen diese Solventien in absolut trockenem Zustand zur Verwendung gebracht werden. Weitaus am günstigsten ist es, in all den Fällen Äther zu verwenden, in welchen die Löslichkeit des zu verarbeitenden Ketons es ermöglicht. Da Benzol und Pyridin im Filterapparat nur langsam verdunsten, so ist es notwendig, diese Solventien vor dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Metallketyls durch Abgiefsen und wiederholtes Dekantieren mit trockenem Äther vor der Filtration möglichst vollständig zu entfernen.

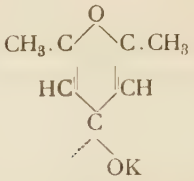
III. Verschiedene Typen von Metallketylen.

Nach den oben beschriebenen Methoden habe ich folgende Metallketyle isoliert:

10) A. 372, 5 (1910).

11) Pyridin reagiert zwar selbst nach meinen Versuchen mit Phenyl-biphenyl-keton-kalium bei längerem Stehen, jedoch verläuft die Reaktion so träge, dafs sie die Anwendung des Pyridins in unserem Falle nicht ausschliefst.

Dimethylpyron-kalium

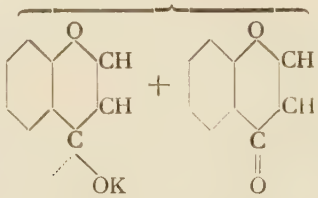


Die Verbindung wird durch Umsetzung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer ätherischen Lösung von Dimethylpyron in Form eines leuchtend zinnoberroten Pulvers erhalten. Sie ist so stark oxydabel, dafs sie, in trockenem Zustand an die Luft gebracht, verglimmt.

0.5992 g Subst. gaben 0.3122 g K_2SO_4.

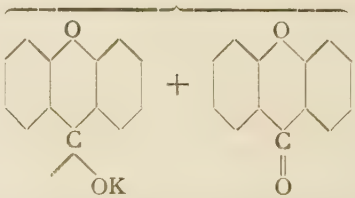
$C_7H_8O_2K$: Ber. für K 24.00%. Gef.: 23.40%.

Chromonkalium



Versetzt man eine Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer ätherischen Lösung von Chromon, so scheidet sich eine tief orangerote Kaliumverbindung aus, welche nach der Analyse chinhydronartig zusammengesetzt ist, indem sie auf ein Molekül Chromonkalium noch ein Molekül Chromon enthält. Sie ist etwas weniger luftempfindlich als die gewöhnlichen Metallketyle, verkohlt aber auch nach kurzem Liegen an der Luft.

Xanthonkalium



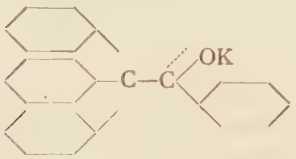
Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer ätherischen Lösung von Xanthon scheidet

sich die Kaliumverbindung des Xanthons als tiefblauer Körper aus der Lösung aus. Beim Stehen unter der Flüssigkeit nimmt die Verbindung die Form feiner Nadeln an. Sie zeigt eine dem Chromonkalium analoge chinhydronartige Zusammensetzung, indem sie auf ein Molekül Xanthon-kalium noch ein Molekül Xanthon enthält.

1.2816 g Subst. gaben 0.2444 g K_2SO_4.

$(C_{13}H_8O_2)_2K$: Ber. für K 9.08%. Gef.: 8.56%.

β-Benzpinakolin-kalium



Das β-Benzpinakolin-kalium ist in Äther ziemlich reichlich löslich. Es konnte daher nicht durch Umsetzung des β-Benzpinakolins mit Phenyl-biphenyl-keton-kalium dargestellt werden, sondern wurde durch direkte Einwirkung von metallischem Kalium auf eine ätherische Lösung von β-Benzpinakolin erhalten.

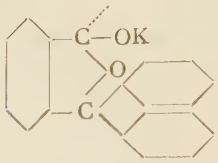
Man bringt in eine Suspension von 2 g β-Benzpinakolin in 100 ccm Äther 2 g fein zerschnittenes blankes Kalium. Die Flüssigkeit nimmt rasch eine violette Färbung an, welche mit zunehmender Konzentration an Metallketyl bald in ein tiefes Rot übergeht. Man schüttelt das Gefäfs kräftig $^1/_2$ Stunde lang und filtriert die entstandene Lösung dann, unter Beobachtung der oben beschriebenen Vorsichtsmafsregeln, ab. Nach etwa 14tägigem Stehen scheidet sich das β-Benzpinakolin-kalium in Form tief dunkelroter Kristalle (Würfel?) mit metallischem Oberflächenschimmer aus.

Die Verbindung kann als das erste freie substituierte Äthyl bezeichnet werden.

0.1640 g Subst. wurden durch Wasser zersetzt und mit $^1/_{10}$nHCl titriert. Es wurden verbraucht 4.2 ccm $^1/_{10}$nHCl.

$C_{26}H_{15}OK$: Ber. für K 10.24%. Gef.: 10.03%.

Phtalophenon-kalium

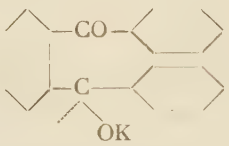


Die Verbindung wurde dargestellt durch Umsetzung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer ätherischen Lösung von Phtalophenon. Sie ist schön dunkelrot gefärbt.

0.3838 g Subst. verbrauchten nach ihrer Zersetzung mit Wasser 11.9 ccm $^1/_{10}{}^n$ HCl.

$C_{20}H_{14}O_2K$: Ber. für K 12.04%. Gef.: 12.14%.

m-Dibenzoyl-benzol-kalium



Eine ätherische Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium scheidet auf Zusatz von einer ätherischen Lösung von m-Dibenzoyl-benzol das entsprechende Metallketyl als schönes dunkelrotes Pulver ab.

0.4703 g Subst. gaben 0.1253 g K_2SO_4.

$C_{20}H_{14}O_2K$: Ber. für K 12.04%. Gef.: 11.97%.

p-Dibenzoyl-benzol-kalium

Im Gegensatz zum m-Dibenzoyl-benzol addiert das p-Dibenzoyl-benzol, wenn es im Überschufs in benzolischer Lösung zu einer ätherischen Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium gebracht wird, zwei Atome Kalium pro Molekül. Es bildet sich dabei eine tief rote Fällung und die Flüssigkeit färbt sich intensiv rot.

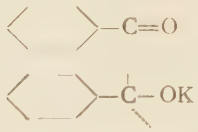
Man könnte für diese Verbindung auch die chinoide Formel

in Betracht ziehen. Die Verbindung entspricht jedoch in ihrem ganzen Verhalten, besonders in ihrem ungeheuren Oxydationsbestreben, vollständig den Metallketylen und daher erscheint mir die Formulierung mit zwei Atomen dreiwertigen Kohlenstoffs als die richtigere.

0.5912 g Subst. gaben 0.2715 g K_2SO_4.

$C_{20}H_{14}O_2K_2$: Ber. für K 21.49%. Gef. 20.63%.

Benzil-kalium

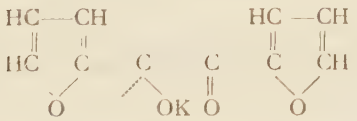


Eine ätherische Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium gibt beim Versetzen mit einer ätherischen Lösung von Benzil sofort einen prachtvoll violett gefärbten Niederschlag von Benzil-kalium.

0.3493 g Subst. gaben 0.1211 g K_2SO_4.

$C_{14}H_{10}O_2K$: Ber. für K 15.71%. Gef.: 15.57%.

Furil-kalium



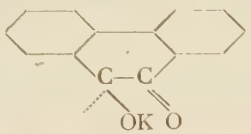
Furil verhält sich gegenüber der Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium ganz analog dem Benzil, indem es eine Kaliumverbindung liefert, welche ein Atom Metall im Molekül enthält. Wegen der geringen Löslichkeit des Furils in Äther und Benzol wählte ich

Pyridin als Solvens für dieses Diketon. Die Verbindung scheidet sich als prachtvoll schwarzblauer Körper ab, welcher nach dem Abfiltrieren und Trocknen vollkommen schwarz erscheint.

0.2890 g Subst. gaben 0.1090 g K_2SO_4.

$C_{10}H_6O_4K$: Ber. für K 17.09%. Gef.: 16.94%.

Phenanthrenchinon-kalium



Durch Umsetzung einer Lösung von Phenyl-biphenyl-ketonkalium in Äther mit einer Lösung von Phenanthrenchinon in Pyridin erhält man die Kaliumverbindung letzterer Substanz in Form eines dunkelbraunen Körpers.

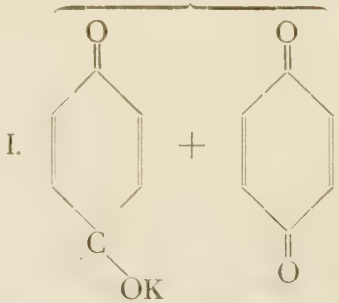
0.2848 g Subst. gaben 0.1000 g K_2SO_4.

$C_{14}H_8O_2K$: Ber. für K 15.84%. Gef.: 15.77%.

p-Chinon-kalium

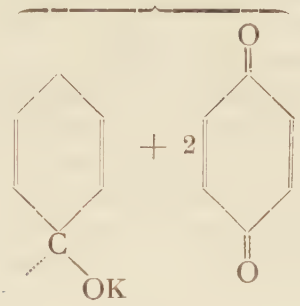
Eine Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium scheidet beim Versetzen mit einer ätherischen Lösung von p-Chinon sofort einen tief blaugrün gefärbten Körper aus. An der Luft war die Verbindung kurze Zeit beständig. Sie färbte sich aber sehr bald dunkelblau und oxydierte sich plötzlich spontan unter Verglimmen.

Das p-Chinon-kalium ist chinhydronartig aufgebaut. Seine Zusammensetzung scheint jedoch abhängig zu sein von der Menge des angewandten Chinons. Während ich das eine Mal einen Körper erhielt, dessen Analyse mit befriedigender Genauigkeit auf die Formel



stimmte, resultierte in einem andern Fall, bei Anwendung eines gröfseren Überschusses an Chinon, eine Verbindung, welche der

Analyse nach drei Moleküle Chinon auf ein Atom Kalium enthielt, also der Formel

II. 

entsprach.

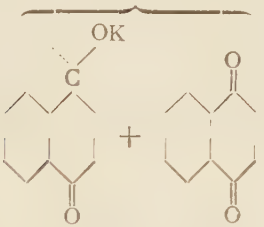
I. 0.2827 g gaben 0.0906 g K_2OS_4.

$C_{12}H_8O_4K$: Ber. für K 15.35%. Gef.: 14.39%.

II. 0.4129 g gaben 0.0957 g K_2SO_4.

$C_{18}H_{12}O_6K$: Ber. für K 10.78%. Gef. 10.41%.

α-Naphtochinon-kalium



Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium mit einer ätherischen Lösung von α-Naphtochinon fällt die dunkelgrün gefärbte Kaliumverbindung des α-Naphtochinons aus. Die Verbindung enthält, wie aus der Analyse hervorgeht, auf ein Molekül α-Naphtochinon-kalium noch ein Molekül α-Naphtochinon chinhydronartig gebunden.

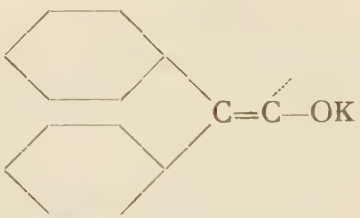
0.4167 g Subst. gaben 0.0898 g K_2SO_4.

$C_{20}H_{12}O_4K$: Ber. für K 11.68%. Gef.: 12.04%.

Aufser diesen Verbindungen, die bereits zur Analyse gebracht werden konnten, sei hier noch die vermutliche Bildung eines Metallketyls erwähnt, welche sich bei der Einwirkung von Diphenylketen auf eine Phenyl-biphenyl-keton-kalium-Lösung vollzieht. Setzt man

nämlich zu einer Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium eine solche von Diphenyl-keten, so tritt, falls man von letzterer Verbindung nicht zuviel zugegeben hat, eine tief violette Färbung an die Stelle der blaugrünen des Phenyl-biphenyl-keton-kaliums und nach kurzer Zeit scheidet sich ein violetter Körper aus. Beim Versuch, ihn zu isolieren, trat Zersetzung ein. Bei Anwendung eines Überschusses an Diphenylketen erhält man einen hellzimtfarbigen Körper, der nach der Analyse auf zwei Moleküle Diphenylketen nur ein Atom Kalium enthält.

Ob es sich hier wirklich um die Bildung von Diphenyl-ketenkalium



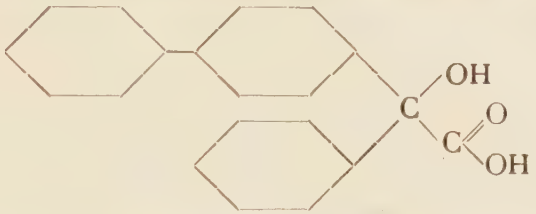
handelt, konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, doch deutet die Empfindlichkeit der Substanz gegen Luft und Wasser darauf hin. Erwiese sich die ausgesprochene Vermutung als richtig, so wäre der Fall deshalb von ganz besonderem theoretischen Interesse, weil dann die erste Verbindung mit einem Kohlenstoffatom vorläge, welches dreiwertig und gleichzeitig doppelt gebunden wäre.

IV. Verhalten der Metallverbindungen der Diarylketone gegen Kohlendioxyd.

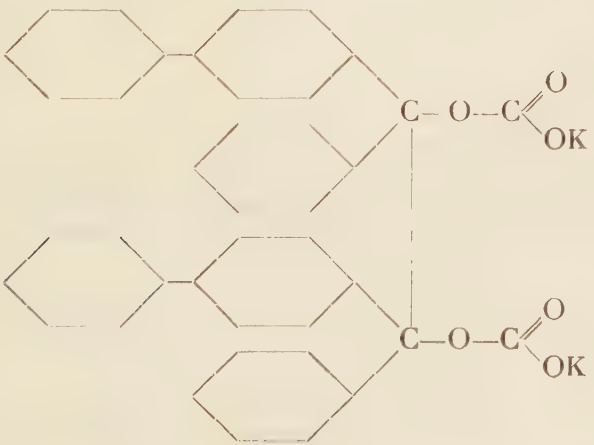
Gelegentlich ihrer Untersuchung über die Natriumverbindung des Benzophenons haben Beckmann und Paul[12]) bereits die Beobachtung gemacht, dafs durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf das blaue Benzophenon-natrium die Substanz entfärbt wird und nach der Behandlung mit Wasser als Reaktionsprodukte Benzilsäure, Benzophenon und Natriumcarbonat erhalten werden. Da die Reaktion unter dem Gesichtspunkt, dafs die Metallverbindungen der Diarylketone Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff sind, ein neues Interesse bekam, habe ich versucht, den eigenartigen Reaktionsverlauf an der Hand des Phenyl-biphenyl-keton-kaliums aufzuklären.

12) A. 266 1 (1891).

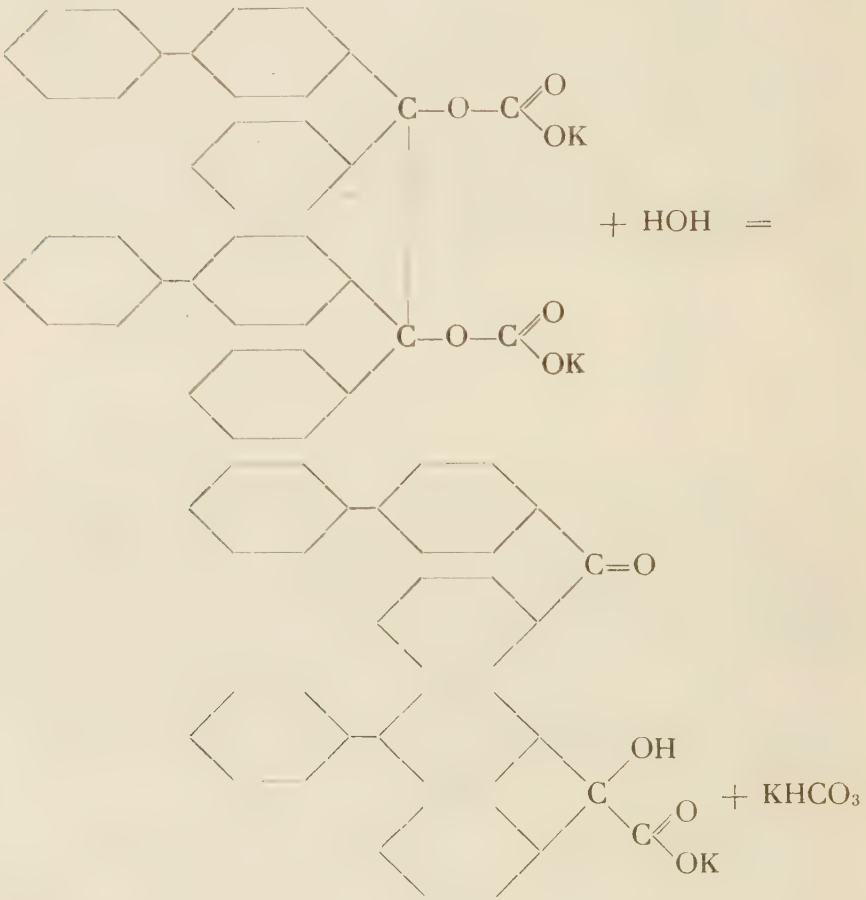
Leitet man in die tief blaugrüne ätherische Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium trockenes Kohlendioxyd, so tritt im Laufe kurzer Zeit Entfärbung der Flüssigkeit ein, und es bildet sich ein weifser Niederschlag. Die Untersuchung dieser weifsen Substanz ergab folgendes: In Äther war das Produkt vollkommen unlöslich; dagegen liefs es sich mit wenig kaltem Wasser fast vollständig in Lösung bringen. Die Lösung wurde rasch filtriert und schied dann in kurzer Zeit (beim Erwärmen sofort) Phenyl-biphenyl-keton aus. Die Flüssigkeit reagierte dann alkalisch und gab auf Zusatz von verdünnter Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung eine Ausscheidung von Phenyl-biphenyl-oxyessigsäure, einem Analogon der Benzilsäure.



Der Reaktionsverlauf wird wohl sicher folgendermafsen zu deuten sein: Die zunächst aus der ätherischen Lösung bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Phenyl-biphenyl-keton-kalium entstehende Ausscheidung ist jedenfalls ein Produkt ohne dreiwertigen Kohlenstoff, da es farblos und luftbeständig ist. Den Zerfallsprodukten nach (phenyl-biphenyl-oxyessigsaures Kalium, Phenyl-biphenyl-keton, Kaliumbicarbonat) stellt es ein organisches Carbonat folgender Art dar:



Diese Verbindung ist gegen Wasser unbeständig und zerfällt unter gleichzeitiger Umlagerung und Aufspaltung:



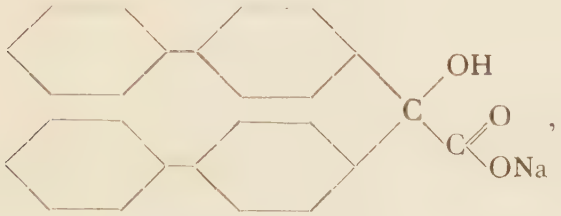
Die Phenyl-biphenyl-oxyessigsäure wurde nach der Fällung mit verdünnter Salzsäure aus 70% Essigsäure und dann aus 70% Alkohol umkristallisiert. Das reine Präparat schmilzt bei 164°.

0.1484 g Subst. gaben 0.4269 g CO_2 und 0.0720 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O_3$:

Ber.:	C 78.92%	H 5.30%.
Gef.:	C 78.46%	H 5.42%.

In ganz analoger Weise entsteht aus Dibiphenyl-keton-natrium und Kohlendioxyd bei darauffolgender Zersetzung mit Wasser dibiphenyl-oxyessigsaures Natrium



Dibiphenyl-keton und Natriumbicarbonat.

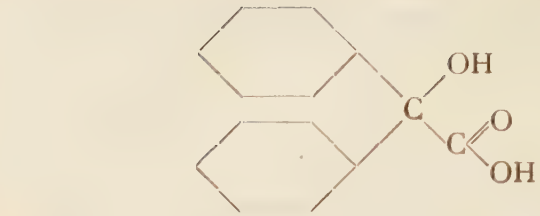
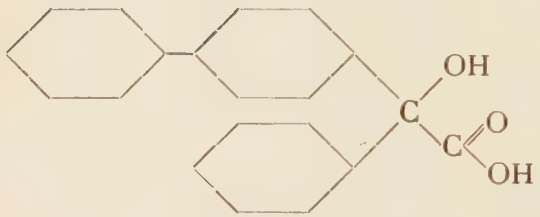
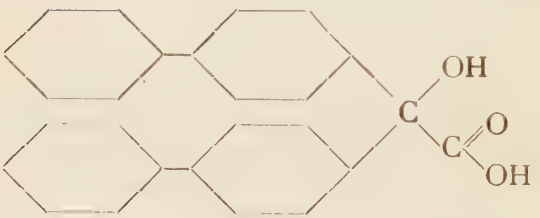
Die Dibiphenyl-oxyessigsäure wurde analysenrein erhalten durch zweimaliges Lösen der noch etwas alkalihaltigen Säure in Eisessig und Fällen mit verdünnter (20%) Salzsäure, nachdem das Dibiphenyl-keton durch viermaliges Auskochen mit Xylol vollständig entfernt war. Die Säure schmilzt zwischen 178° und 181°.

0.1278 g Subst. gaben 0.3848 g CO_2 und 0.0627 g H_2O.

$C_{26}H_{20}O_3$:

Ber.:	C 82.08%.	H 5.30%.
Gef.:	C 82.12%.	H 5.48%.

Wie die Benzilsäure, so zeigen die beiden neuen Analoga dieser Verbindung in der Biphenylreihe beim Übergiefsen mit konzentrierter Schwefelsäure das Phänomen der Halochromie, indem die Phenyl-biphenyl-oxyessigsäure eine tief blaue, die Di-biphenyl-oxyessigsäure eine leuchtend grüne Lösung gibt. Es liegt hier ein ungewöhnlich schönes Beispiel vor für die allgemeine Regel, dafs gefärbte Verbindungen bei der Beschwerung des Moleküls durch Phenylgruppen ihre Farbe vertiefen. Die Unterschiede in der Farbtiefe sind hier ganz besonders grofs, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Säure	Farbe der Lösung in konz. SO_4H_2
	rot
	blau
	grün

Die Erscheinung der Halochromie zeigt die Di-biphenyloxy-essigsäure auch ohne Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und zwar im Schmelzfluſs. Es ist dies wohl so zu erklären, daſs die genannte organische Säure als Säure stark genug ist, um in Abwesenheit von Wasser mit Molekülen der gleichen Art in der zur Halochromie führenden Weise zu reagieren.

Lebenslauf.

Ich, Alexander Thal, evangelisch-lutherischer Konfession, bin am 19. Februar 1889 in Riga geboren.

Ich besuchte vom Herbst 1898 bis zum Frühjahr 1901 das Rigaer Nikolaigymnasium, ferner vom Herbst 1901 bis zum Frühjahr 1905 das Rigaer Alexandergymnasium. Meine Gymnasiallehrzeit vollendete ich dann am St. Petersburger ersten Gymnasium, an welchem ich auch im Frühjahr 1906 die Maturitätsprüfung bestand.

Im Oktober 1906 wurde ich an der Universität München immatrikuliert. Ich wandte mich dem Studium der Naturwissenschaften zu und wählte dann im Sommersemester 1908 Chemie als Hauptfach. Im November 1909 bestand ich das chemische Verbandsexamen und im Januar 1911 das Doktorandum. Unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Wilhelm Schlenk begann ich darauf eine Untersuchung über Metallketyle. Ostern 1913 wurde Herr Professor Schlenk an die Universität Jena berufen. Ich übersiedelte zur gleichen Zeit auch nach Jena und wurde im Mai an der Universität Jena immatrikuliert. Im Laufe des Sommersemesters 1913 vollendete ich dort meine Dissertation.

Ich war vom Sommersemester 1910 bis inkl. Wintersemester 1911/12 am chemischen Laboratorium der K. bayerischen Akademie der Wissenschaften als Unterrichtsassistent tätig und bekleidete in Jena den Posten eines Privatassistenten bei Herrn Professor Dr. W. Schlenk.